

# TECHNOLÓGIAI HULLADÉKVIZEK AOX- ÉS KOI-ÉRTÉKÉNEK CSÖKKENTÉSE FIZIKO-KÉMIAI MÓDSZEREKKEL

**Tóth András József, Dr. Mizsey Péter**

BME-VBK Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék

## Absztrakt

A munka konkrét gyógyszeripari hulladékvizes problémákra nyújt megoldási javaslatokat. Alternatív, gazdaságosabb módszereket mutat be a gyakorlatban, amelyekkel magas kémiai oxigénigényű (KOI) és magas adszorbeálható szerves halogéntartalmú (AOX) technológiai vizeknél az ártalmatlanítási hányadot csökkenthetjük, ami által a környezeti fenntarthatóság irányába mozdulhatunk el.

A probléma elméleti hátterének áttekintése után a munka felvázolja a potenciális lehetőségeket, majd összefoglalja a vegyipari hulladékvizek általános jellemzőit és kezelésük technológiai megoldásait. A kidolgozott hulladékvíz-kezelési algoritmus szerint a rektifikálás áll a fiziko-kémiai módszerek középpontjában. Desztillációs és membránszűrési laboratóriumi kísérleti eredmények és költségszámítások igazolják a választott hulladékvíz kezelési technológia hatékonyságát.

## 1. Bevezetés

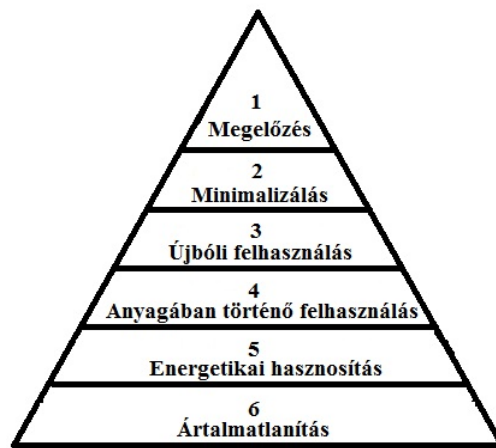
A vegyipar több ágazatában is megfigyelhető, hogy az adott technológia nagyon sok szerves oldószert igényel. Ez leginkább a finomkémiai iparágakra, azaz a festék-, a nyomda- és a gyógyszeriparra jellemző. Utóbbi ágazatra különösen is igaz, hogy az alkalmazott oldószerekből nagy mennyiségű hulladék képződik. Ez a technológia jellegével magyarázható, ugyanis jellemzően a keletkezett melléktermék tömege rendkívül nagy a késztermékhez képest. (A két érték hányadosát nevezik E-faktornak.) [1]

A másik probléma a nagy melléktermék mennyiség mellett az, hogy a vegyipari hulladékvizek nagyon sok esetben azeotropot képező elegyek. Ugyanakkor a hagyományos eleveniszapos szennyvíztisztítási rendszerben a mikrobák nem képesek átalakítani saját tápanyagukká ezeket a hulladékvizeket, valamint a biológiai kezelés sokszor hatóságilag nem engedélyezett. Így más alternatív módszert kell keresni a probléma megoldására [2, 3].

## 2. Technológiai hulladékvíz kezelési stratégia - elvi koncepciók

A vegyiparban az egyik legnagyobb környezetvédelmi problémát a technológiai vizek jelentik. A technológiai vizek két csoportba oszthatóak: bemeneti vizekre (pl. vízkezelés, vízelőkészítés) és kimeneti vizekre, az ún. technológiai hulladékvizekre. Munkánkban az utóbbival foglalkozunk.

A környezeti fenntarthatóság szempontjából az ártalmatlanító hulladékgazdálkodási eljárások (égetés és lerakás) vagy nem olcsók, vagy nem hatékonyak, ráadásul a természetes környezetünkbe juttatjuk vissza a vegyi anyagokat. Így a hierarchiában felettük álló eszközökből célszerű felállítani a hulladékkezelési stratégiánkat.



1. ábra. Hulladékkezelés hierarchia-diagram  
Forrás: saját szerkesztés

Az 1. ábrán felvázolt általános elvű integrált hulladékkezelési hierarchiát tanulmányozva az egyes szinteknél a hulladék oldószerek esetén az alábbi kérdésekre célszerű a válaszokat megtalálni:

**1. Megelőzés.** Kell-e egyáltalán szerves oldószer?

**2. Minimalizálás.** Ha igen, a mennyisége csökkenthető-e a művelet optimalizálásával? Az eredetileg tervezett oldószer helyettesíthető-e:

- hatékonyabb oldószerrel, melyből a fajlagos kevesebb;
- szelektívebb oldószerrel, melyből a hulladékba kerülő kevesebb;
- kevésbé illékony oldószerrel, melynek levegőbe kerülő része kevesebb.

Az első 3 pont megvalósíthatósága értelemszerűen technológia, illetve oldószer specifikus kérdéskör. Itt konkrétan az adott gyártási folyamatot kell részletesen kielemezni és beavatkozni, amennyiben lehetséges.

Ha az oldószerváltásra nincs mód, hogyan és milyen áron lehetséges a melléktermékbe, hulladékba kerülő oldószert kinyerni és

- az eredeti technológiába visszaforgatni, így kevesebb új oldószert kell felhasználni (**3. Újbóli felhasználás**);
- más területen felhasználni, amennyiben nem felel meg a tisztasági követelményeknek, előírásoknak (**4. Anyagában történő felhasználás**).

Ebben a pontban már nem sikerült a megelőzés és a minimalizálás eszközeit alkalmazni. Azonban ezen a szinten is van még számos lehetőségünk. Igazoltan a hatékony megoldások közé tartoznak az anyagátadási eljárások: abszorpció, extrakció, membránműveletek, desztilláció, illetve ezek kombinációi (hibrid műveletek) [4, 5, 6, 7].

**5. Energetikai hasznosítás.** Amennyiben anyagában nem hasznosítható, akkor a szennyező komponensek koncentráálásával csökkenthető a hulladék mennyisége. Energetikai hasznosításról akkor beszélünk, amikor az égetés során hasznosítjuk a keletkező hőt. Az égetéskor fontos szempont a fűtőérték, illetve a nedvességtartalom is [8].

**6. Ártalmatlanítás.** Minden égetés esetében keletkeznek káros melléktermékek, amiket ártalmatlanítani kell. A szilárd égési maradékokat (pernye és salak) lerakóba kell szállítani. Hasznosításukat a jogszabályi előírások korlátozzák, mivel jelen esetben veszélyes hulladéknak minősülnek [9].



Az ismertetett hulladékkezelési stratégiában a környezetvédelem a vezérelv. Ahhoz, hogy a társadalmi és a gazdasági vetületeket is beépítsük, életciklus elemzés készítésére van szükség. Benkő és munkatársai [10] egy négykomponensű erősen nemideális elegy elválasztását vizsgálták, két oldószer visszanyerési struktúrát (extraktív heterogén azeotrop desztilláció - EHAD - és turner vágásos) és a hulladék égetését hasonlították össze. A gazdaságossági számítások szerint az oldószer visszanyerési struktúrák jobb eredményt adnak, mint az égetés. A problémát megvizsgálták környezeti szempontok alapján is, melynél a legjobb struktúra az EHAD-alapú kezelés volt, amit az égetés és a turner vágásos módszer követett. Ez a példa is azt mutatja, hogy olyan regenerálási módszerek, struktúrák kidolgozására kell törekedni, melyek megfelelnek a gazdasági és a környezeti szempontoknak is.

Célszerű az emisszióhoz képest a lehető legközelebbi ponton orvosolni a problémát, mivel ahogy a bevezetőben utaltunk rá, ezeket a szennyvizeket nem kezelhetjük hagyományos úton. A technológiát - jelen esetben a kolonnát - megépíthetjük a gyárban, vagy a közelében, melyre számos működő ipari példa is van.

### **3. A finomkémiai ipar hulladékvizeinek fő jellemzői**

A szennyező anyagok változatossága jellemző a vegyipari hulladékvizekre, amelyek rendszerint nem semleges kémhatásúak, ezért azokat kezelni kell. Ismeretes, hogy a gyártásnál a különböző alapanyagok átalakulása során a folyamatok sohasem teljesek (olyan értelemben, hogy a kiindulási anyagok 100%-ig átalakulnak végtermékké), hanem az átalakulás csupán bizonyos százalékig megy végbe, számos melléktermék keletkezése mellett. Ily módon a keletkező szennyvizekben a melléktermék mellett megtalálhatók a kiindulási anyagok és a végtermékek is, mint a szennyvíz komponensei. Sok esetben a finomkémiai hulladékvizek tartalmazhatnak katalizátoranyagokat, emulzifikátorokat és egyéb komponenseket is.

Fentiekből már következik, hogy ezek a szennyvizek jelentős mértékben eltérnek a kommunális szennyvizektől, sőt más ipari eredetű szennyvizektől is, elsősorban amiatt, hogy nagyobb mértékben tartalmaznak biológiailag le nem bontható komponenseket. Az organikus eredetű szennyező anyagokat gyakran molekulárisan diszpergált formában tartalmazzák, szemben például a kommunális szennyvizekkel, amelyekben a szerves szennyezés 60%-a körüli érték kolloidális formában van jelen, ami a destabilizálást és a flokkulálást megkönnyíti.

Az ilyen szennyvizek kezelése során kétirányú törekvés mutatkozik. Egyrészt törekedni kell arra, hogy a vízbe minél kevesebb biológiailag le nem bontható szennyezőanyag jusson, ill. az ilyen komponenseket fizikai vagy kémiai kezeléssel minél nagyobb hatásfokkal eltávolítsuk, mielőtt a biológiai kezelésre sor kerülhetne. A másik irányú törekvés, hogy a biológiai tisztításnál minél nagyobb KOI-eltávolítást biztosítsunk még az esetben is, ha mennyiségi és minőségi ingadozások mutatkoznak a szennyvíz összetételében. A szakterületre vonatkozó BREF a vegyipari szennyvizek esetén legfontosabb célnak a 90%-os KOI eltávolítás elérését tűzi ki [11].

A szennyezett oldószeres egy része különböző kezelési eljárással regenerálható, azonban az ide vonatkozó gyógyszerkönyvi előírások korlátozzák a visszaforgatás, az újrafelhasználás lehetőségét. Az esetek egy részében a többszörösen regenerált oldószer más iparágban még használható. A gyakorlatban azonban nem jellemző az iparágak közötti oldószerátadás. Ennek oka az, hogy a regenerált, újrahasznosított alapanyagok minősége hullámzó, a szennyeződések akadályozzák a minőség folyamatos fenntarthatóságát.

Ha ezek a technológiai hulladékvizek bejutnak a felszíni vizekbe, megváltoztatják az áramlási viszonyokat, a morfológiát, sőt élőhelyeket is eltüntethetnek. Megmérgezik a folyó élővilágát, továbbá hőszennyezést is okozhatnak. A felmelegedés következtében a víz oxigéntartalma csökken, az aerob szervezetek károsodnak, számuk jelentősen csökkenhet, hiszen az oxigénhiány az anaerob lebontási folyamatoknak kedvez, ami a biológiai egyensúly

felbomlásához vezet. [12] Egyes melegkedvelő alfafajok is nagyobb mértékben elszaporodhatnak, ezek a vizek szervesanyag-tartalomban gazdagabbak lesznek, ami eutrofizálódáshoz vezethet.

## **4. A technológiai hulladékvizek kezelési módszerei**

### **4. 1. Fiziko-kémiai módszerek**

A technológiai hulladékvizek tisztítására alkalmazható számos fiziko-kémiai módszer, melyek elsősorban szerves oldószerek eltávolítására, valamint a kémiai oxigénigény csökkentésére alkalmazhatók. [13] Ezen módszerek kiválasztása számos tényező függvénye, ilyenek például:

- a technológiai vizek összetétele, illetve az eltávolítandó szennyezések;
- környezetvédelmi előírások;
- gazdaságossági paraméterek;
- helyi adottságok.

A továbbiakban a legfontosabb fiziko-kémiai módszerek alkalmazhatóságát, előnyeit-hátrányait ismertetjük.

#### **Adszorpció**

A folyékony hulladék kezelési technológiák közül az adszorpció esetében nagy az elválasztási hatékonyság és jó az anyagok visszanyerési lehetősége. A szerves anyagok elegye azonban jelentősen csökkentheti az adszorpciós kapacitást, valamint az elhasználódott adszorbenst regenerálni, vagy deponálni kell. A regenerálás során mindig kell számolni valamekkora veszteséggel. Ez a módszer drága és bonyolult, így ipari alkalmazása nem túl gyakori [14].

#### **Ioncserés műveletek**

Az ioncserés műveletekkel a folyékony hulladék mérgező ill. veszélyes ionos alkotóelemeit cserélhetjük le. Ennek segítségével elvileg minden ion és/vagy ionos részecske nagy hatékonysággal eltávolítható. Az eljárás nagy hátránya azonban az, hogy az ioncserélő gyanták regenerálása során tömény szennyező, mérgező, savas vagy lúgos anyagokat tartalmazó szennyvíz (regeneráló folyadék) keletkezik, amit kezelni kell. Ezen kívül az ioncserélő anyagok igen érzékenyek. Egyes anyagok a gyantán irreverzibilisen kötődnek meg és így folyamatosan csökken a gyanta ioncserélő kapacitása [14].

#### **Extrakció**

Az extrakciós módszer során a legnagyobb problémát az okozza, hogy a kinyerni kívánt vízben oldott anyago(ka)t csak oldószert segítségével tudjuk megkapni. Oldószert kinyerés esetén tehát az egyik oldószert kinyerésének az ára az, hogy egy másik oldószert használunk fel, aminek a további kezelése ugyancsak szükséges. A maradékot pedig minden esetben deponálni, vagy ártalmatlanítani kell. További hátrány még, hogy a megfelelő oldószert kiválasztása nem mindig lehetséges. Alkalmazása akkor indokolt, ha a desztilláció nem jöhet szóba, vagy az eredeti folyadékelegy lepárlási költségei nagyobbak, mint az extrahálása, beleértve az oldószert visszanyerés költségeit is [14].

#### **Bepárlás**

Ma már reális alternatíva, hogy a víz nagy részét bepárlóban eltávolítjuk, és így csak kisebb mennyiségű hulladékot kell tovább kezelni, pl. égetőbe vinni. Ezt a megoldást a különböző költségek és bírságok növekedése tette versenyképpessé [13].

#### **Nedves oxidáció**

Előfordul azonban, hogy a technológiai vízben jelentős mennyiségű illékony és nem illékony szennyező is jelen van, így rektifikálás után alkalmazható a nedves oxidáció. Az oxidáció mértékét az alkalmazott hőmérséklet, oxigén parciális nyomás és adott esetben a katalizátor

határozza meg. Az illékony komponensektől megszabadított, viszont oldott nagyobb molekulatömegű szerves anyagokat még tartalmazó technológiai vizeket célszerű oxidálni, mégpedig nedves oxidációban, azaz a vizes oldatban magában. Oxidálószerként levegőt, vagy újabban oxigént használhatnak, ez utóbbi ugyan drágább, de a művelet során alkalmazott össznyomás sokkal kisebb lehet. Ez a művelet a rektifikálással kombinálva igen hatékony megoldás olyan hulladékvizek kezelésére, melyek biológiai tisztítása a töménységük miatt nem lehetséges, és az elégetéshez még túl hígak [15].

### **Rektifikálás**

A különböző folyékony hulladékkezelési technológiák közül a leginkább elterjedt módszer a rektifikálás. [16] Ennek oka az, hogy az anyagok visszanyerése gyakorlatilag hulladékmentesen megoldható, a szerves szennyezések kinyerhetők, az átdesztillált anyag újrahasználható, a szennyezés tömény formában deponálható, ártalmatlanítható. A beruházás költségigénye pedig elfogadható és megfizethető a különböző ipari kereteket tekintve.

A művelet hátránya az, hogy több egymással hasonló forráspontú oldószerkeleg desztillációval való szétválasztása általában nagyon nehéz feladat, valamint az azeotropokat képező anyagok elválasztása egyszerű desztillációval nem lehetséges. Ennek megvalósítására dolgozták ki a különböző hibrid szeparációs műveleteket, mint például az extraktív heteroazeotrop desztillációt [17, 18].

A vegyipar számos ágazatában keletkező technológiai hulladékvizek esetében az illékony, ill. kidesztillálható szerves komponensek (VOC) kinyerése jelentősen csökkenti a technológiai hulladékvíz kémiai oxigénigényét (KOI). Az adszorbeálható szerves halogéntartalom (AOX) értéke is számos esetben csökkenthető desztillációval a kibocsáthatósági határérték alá (8 ppm), de a feldolgozást körültekintően kell végezni. [13, 14] Előfordul, hogy a desztilláció során előállított fenéktermék már nem tartalmaz illékony szerves anyagot, de KOI-értéke mégsem éri el a kibocsátási határértéket. Ilyen esetben további eljárások alkalmazása válik szükségessé [19].

### **Membránműveletek**

A membrános elválasztás előnyei közé tartozik a nagy elválasztási hatékonyság, a rugalmas felhasználási lehetőség, valamint az, hogy energiatakarékos művelet, amivel nagytisztaságú termék állítható elő egy lépésben úgy, hogy közben nem igényli idegen szerves vegyület alkalmazását segédanyagként.

Az üzemeltetés során a lerakódási, eldugulási üzemzavarok elkerülésére szükséges odafigyelni. Fontos még kiemelni, hogy a membrános elválasztással olyan anyagokat is el tudunk egymástól választani, amit más eljárással nem tudnánk megvalósítani. Elterjedése azért lenne környezeti szempontból nagyon előnyös, mert alkalmazása során nem keletkezik egyéb hulladék [20, 21].

Az egyik legdinamikusabban fejlődő membránszeparációs művelet a pervaporáció, ami különböző hibrid műveletek egységeként is kiválóan alkalmazható. A pervaporáció preferált megoldás az oldószerek, azon belül is az alkoholok víztelenítésére [22].

A membránszűrés alkalmazása reális alternatíva a technológiai hulladékvizek kezelése esetén, mert megfelelő a

- hulladékvizek nehézfémektől történő megtisztítására [14]
- hulladékvizek mennyiségének csökkentésére, hibrid elválasztási technológia alkalmazásával [23]
- hulladékvizek KOI-értékének csökkentésére [24].

Ezeket a módszereket manapság még nem alkalmazzák széleskörűen a különböző ipari folyamatok szennyvizeinek tisztítására [13].

## **4. 2. Égetés**

A finomkémiai hulladékvizek legkockázatmentesebb, az ártalmatlanításra elfogadott legelterjedtebb (majdnem kizárólagos) kezelési módja az égetés. Az eljárás azért is előnyös,

mert ezek a hulladékok viszonylag nagy égéshőjük következtében nemcsak önégésre képesek, hanem a hulladékégető berendezésekben, mint energiahordozók is felhasználhatók, tehát a termelt hőenergia hasznosítható.

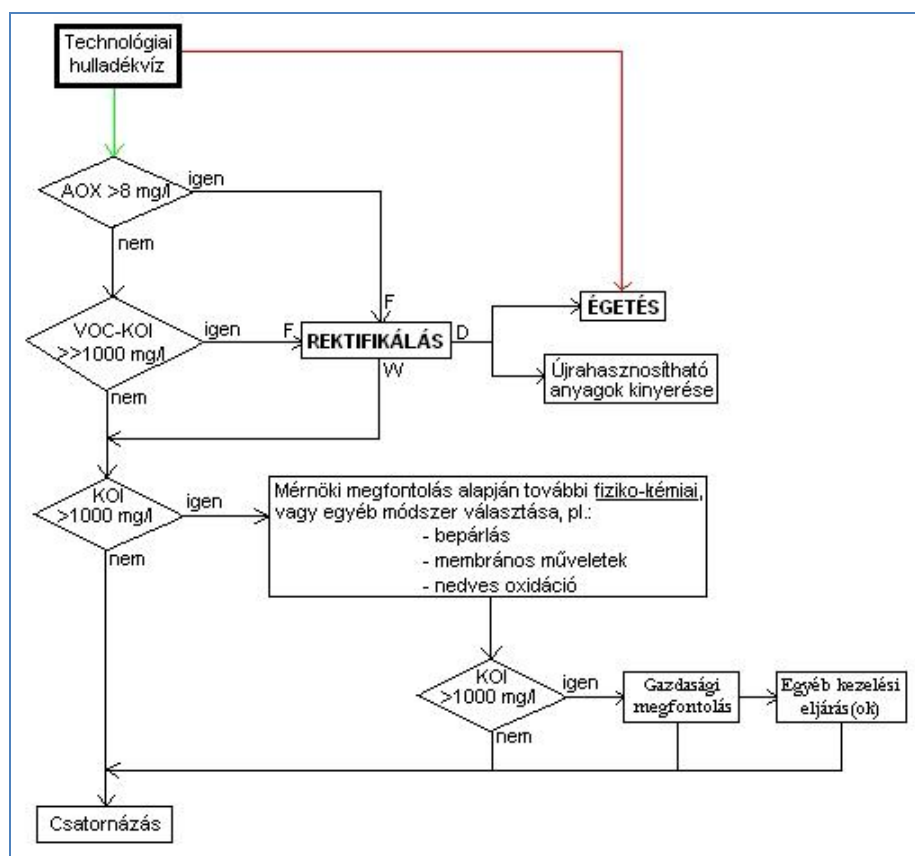
A hulladékoldószeres elégetésének lehetőségét halogén- (I-, Br-, Cl-) és kéntartalmuk határozza meg. Ha az oldószer nem tartalmaz ilyen komponenseket, energiatermelő kazánokban korrózió veszélye nélkül elégethető [25]. Ez azonban ritka eset, ezért a hulladékoldószeres elégetéses ártalmatlanítására külön célberendezéseket építenek, vagy meglevő veszélyeshulladék-égető kemencékben égetik el őket.

A halogénmentes oldószerhulladékok fűtőértéke (víztartalom nélkül vagy alacsony víztartalommal) eléri, vagy megközelíti az ásványolaj bázisú fosszilis folyékony hulladékok fűtőértékét (30.000 - 40.000 kJ/kg). Az ilyen hulladékok kisegítő tüzelőanyagként alkalmazhatók több magas hőmérsékletű ipari technológiákban (cementgyártás, energiatermelő kazánok, kerámiaipar stb.) vagy veszélyeshulladék-égetőkben alacsony fűtőértékű hulladékok égetése esetében a támasztó láng táplálására, illetve az utóégetőkben szükséges hőmérséklet biztosítása [26].

#### 4. 3. Technológiai hulladékvíz kezelési stratégia – kidolgozott módszertan

A kidolgozott stratégia [27] követi a fenntarthatóság elvét, mely szerint a hulladékvizekben lévő értékes anyagok kinyerését kell elsődleges célnak tekinteni. Így az utolsó lépés a csatornába engedés. Fontos koncepció a technológia kiválasztásánál az, hogy a csatornába engedés kritériumainak megfelelő tulajdonságú legyen a hulladékvíz. Az ide vonatkozó határértékek a 28/2004. (XII. 25.) KvVM rendeletben találhatók meg.

A 2. ábrán a piros nyíl az ártalmatlanítás (jelen esetben az égetés) irányába mutat, a zöld pedig az alternatív fiziko-kémiai módszerek felé.



2. ábra. Stratégia technológiai hulladékvíz-kezelő módszerek alkalmazására [14]  
Jelölések: „F” – betáplálás; „D” – desztillátum/fejtermék; „W” – üst/fenéktermék.

Először el kell dönteni a meglevő adatok alapján, hogy a feldolgozandó hulladékvíz tartalmaz-e határérték feletti AOX-értéket okozó komponenseket, amennyiben igen, és azok

illékonyak, akkor célszerű rektifikálni. A rektifikálást követően szükséges a desztillátum vizsgálata, mert koncentráltan tartalmaz illékony oldószereket, amelyeket esetleg újra fel lehet használni. Amennyiben a fejtermék összetétele nem megfelelő a hasznosítás szempontjából, akkor ártalmatlanítani kell. Itt viszont a sokkal kevesebb víztartalom miatt az égetés jóval gazdaságosabb, mint a nyers és híg hulladékvíz esetében.

Ha a feldolgozandó hulladékvíz AOX-értéke határérték alatti, úgy célszerű annak KOI-értékét megvizsgálni. Ha az elegy sok illékony oldószert tartalmaz, akkor érdemes azt rektifikálni. Rektifikálással a fenéktermék illékony oldószertartalma jelentősen lecsökkenthető. Ekkor célszerű a fenéktermék KOI-értékét ismét megvizsgálni.

Ha a hulladékvíz KOI- és AOX-értéke megfelel a környezetvédelmi előírásoknak, akkor csatornázható. Amennyiben nem, akkor mérnöki megfontolások alapján a nem illékony anyagokat el kell távolítani az elegyből, melyre az előző alfejezetben közölt alternatívák alkalmasak.

A fiziko-kémiai műveletek után ismét meg kell vizsgálni, hogy a hulladékvíz már csatornázható-e. Amennyiben még mindig nem felel meg a kritériumoknak, akkor gazdasági megfontolások alapján kell dönteni egyéb kezelési eljárások alkalmazásának szándékáról. A környezetvédelmi bírságtételek nagyságát kell összehasonlítani a tisztítási technológia árával [14].

## 5. Fiziko-kémiai kezelési módszerek a gyakorlatban

Az 1. táblázatban különböző gyógyszergyári hulladékvíz összetétele és fizikai-kémiai jellemzői találhatóak. Itt adjuk meg az analitikai módszereket: az illékony komponenseket gázkromatográffal, a víztartalmat pedig Karl-Fischer titrálással határoztuk meg. A KOI-elemzést az ISO 6060-as Magyar Szabvány szerint, az AOX-mérést pedig az ISO 9562-es alapján végeztük.

1. táblázat. Kísérleti hulladékvizek

Minta	Sűrűség [g/cm <sup>3</sup> ]	pH	Sz.a. [m/m%]	Sz. komp. [m/m%]	KOI [mgO <sub>2</sub> /l]	AOX [mg/l]	Keletkezés [t/év]	E-faktor
1	1,01	6,9	0,66	0,21 Aceton 0,44 DKM 0,42 MeOH	12400	7850	792	220
2	0,97	5,8	0,23	15,7 EtOH	298000	-	648	270
3	1,02	5,5	9,31	26,2 MeOH	238000	-	96	40
4	1,01	7,0	0,00	3,14 EtAc 0,76 EtOH	40000	-	26	26
5	0,97	7,0	0,70	0,42 DKM 7,92 EtOH 0,16 MeOH	51000	2360	1440	230

Jelölések: „sz. a.” - szárazanyag; „sz. komp.” - szennyező komponens; „DKM” - diklórmetán; „EtOH” - etanol; „MeOH” - metanol; „EtAc” - etil-acetát.

Az 1. táblázat adatait tanulmányozva látható, hogy a nagyon magas KOI- és AOX-tartalom miatt a csatornába engedés komoly környezeti problémával jár mindegyik hulladékvíz esetében. A fizetendő bírság tétele is nagyon jelentős, az égetéssel történő ártalmatlanítás szintén drága, mert nagy a víztartalmuk a mintáknak. Így egy alternatív, olcsóbb megoldást kell találni.

## 5. 1. Rektifikálás

A 4. 2. pontban felsorolt technológiákat és a hulladékvizek komponenseinek tulajdonságait tanulmányozva a feladat megoldásának a rektifikálást választottuk. Az illékony kémiai oxigénigény (VOC-KOI) dúsítható a fejtermékben [13].

A sokféle hulladékvizet nem célszerű a kísérleti stádiumban összekeverni, mert nem lehet később megállapítani, hogy melyikük a kritikus, azaz a legnehezebben tisztítható, és melyik az, amelyik problémát okoz a rektifikálás során, pl. eltömődéseket okoz, korróziós jelenségek lépnek fel.

A rektifikálást szakaszos és folyamatos üzemmódban is lehet végezni. Ennek kiválasztásakor két szempontot kell figyelembe venni: a feldolgozandó anyagmennyiséget és azt, hogy szükség van-e szegényítő oszloprészre.

A szakaszos desztilláció kis anyagmennyiségek szétválasztása alkalmas és akkor, ha a betáplálás jellemzői gyakran változnak. Az ilyen esetekben ugyanis a szakaszos desztilláció eredményesebben alkalmazható a folyamatos desztillációnál. Szakaszos desztillációt végezhetünk úgy, hogy az oszlop teljes egésze dúsító/rektifikáló feladatot végez vagy úgy, hogy szegényítést/sztrippelést végez. Ez más oszlopelrendezést kíván. A folyamatos rektifikálásnak megvan az az előnye, hogy az oszlop közepén történő betáplálás esetén a dúsító szekció mellett egy szegényítő szekció is segíti az elválasztást.

Mivel a gyárban nagy mennyiségben keletkezik mindegyik hulladékvíz és szükség van szegényítő oszloprészre is, ezért célszerű folyamatos üzemi rektifikáló oszlop tervezése és ennek előzetes kísérleti vizsgálata. Így a már meglévő szakaszos rektifikációs eredményeket felhasználva a folyamatos üzemi rektifikálás megvalósíthatóságának vizsgálatát tűztük ki.

A desztillátumban érdemes jelentősen dúsítani a szennyező komponenseket, mert így a kisebb víztartalom miatt olcsóbb lesz égetés. A fenéktermékben halogéntartalmú hulladékvizeknél (1 és 5) az AOX-értéket a határérték alá (8 ppm) kell csökkentenünk, ami régebbi esettanulmányok alapján elérhető célnak látszik. [13] Látna az 5 hulladékvíz mintánál a nagyon magas KOI-értékeket, vélhetően a fenéktermék egyik esetben sem csökkenthető az 1000 ppm-es határérték alá, ezért még a rektifikálás előtt érdemes további fiziko-kémiai kezelési módszere(ke)n gondolkodni. Elvileg a KOI-t tovább csökkenthetjük membránszeparáció alkalmazásával. Ilyenkor próbáljuk meg elérni a lehető legdrasztikusabb szegényítést, mert kímélnünk kell a szennyezésre rendkívül érzékeny membránt [14].

### 5. 1. 1. Laboratóriumi kísérletek

A laboratóriumi desztillációs kísérleteket egy 1,2 m magasságú 4 cm belső átmérőjű, 6 mm-es átmérőjű üveg Raschig-gyűrűkkel töltött oszlopon végeztük. Az oszlop elméleti tányérszáma, metanol-víz eleggyel mérve, 9-nek adódott. A hulladékvíz betáplálását egy szivattyúval oldottuk meg, a betáplált oldatot nem melegítettük elő. Az oszlop melegítését egy 1 kW-s névleges teljesítményű elektromos fűtőlappal szabályoztuk.

A kísérletek előtt számítógépes szimulációt végeztünk a ChemCAD 6. 2. 0. szoftverrel, hogy lecsökkentsük a szükséges kísérletek számát. Az optimális refluxarányt, betáplálást és az üstelvételt határoztuk meg a kísérletileg kimért fűtőteljesítménnyel összevetve.

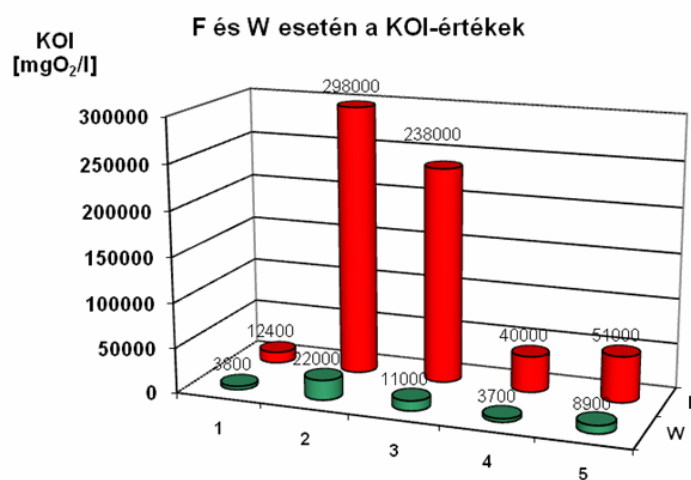
A halogéntartalmú hulladékvizekkel (1 és 5) félüzemi kísérleteket is végeztünk, ahol a fűtést is optimalizáltuk. Ezeket a kísérleteket egy 50 mm belső átmérőjű, Sulzer Mellapak 750 típusú rendezett töltettel töltött, 3 m magas kolonnán végeztük. Az oszlop elválasztóképességét etanol-víz elegy rektifikálásával állapítottuk meg, ami megfelelt 14 elméleti tányérnak. Az oszlop fűtése 2 bar abszolút nyomású direkt fűtőgáz bevezetésével történt.

A kísérletek eredményei a 2. táblázatban és a 3. ábrán láthatóak.

2. táblázat. A rektifikációs kísérletek eredményei

Rektifikálás eredményei		1	2	3	4	5
R		10	4	4	10	10
D	Sz. komp. [m/m%]	65,3	75,6	99,8	11,9	94,1
	T [°C]	87,3	83,2	64,8	93,5	76,5
D/F arány		0,01	0,19	0,26	0,26	0,07
W	Sz. komp. [m/m%]	0,14	ny.	ny.	0,06	0,32
	AOX [ppm]	2	-	-	-	8,5E-03
	KOI-csökkentés [%]	69	93	95	91	83

Jelölések: „R” – refluxarány; „ny” – nyomokban.



3. ábra. A rektifikálás KOI-csökkentő hatása

A heteroazeotropot tartalmazó mintáknál (1, 4 és 5) a dúsítást és egyúttal a stationer állapotot eredményező beállítások megtalálása nehéz feladat volt. A 4-es mintánál a szimuláció alapján 10-es reflux lett volna az optimális, azonban csak 20-as feletti értéknél tapasztaltunk komolyabb dúsulást, ami újfent tanúsítja azt, hogy a számítógépes szoftverek csak segítik a munkánkat, vagyis fontos a számításainkat kísérletekkel ellenőrizni. A 3-as számú mintánál komolyabb lerakódást tapasztaltunk az üstnél, ami szintén igazolja a kísérleti munka végzésének szükségességét.

A legfontosabb célt, vagyis a drasztikus KOI-csökkentést minden hulladékvíznél sikerült elérnünk. A fénékterméket azonban további kezelés alá kell vetni, mert ott a KOI még a határérték felett volt. Ezzel ellentétben elmondható, hogy az AOX-et a határérték alá csökkentettük.

### 5. 1. 2. Rektifikáló oszlop tervezése

A laboratóriumi kísérletek elvégzése után a félüzemi kísérletek eredményeit felhasználva tervezhetünk ipari berendezést. A rektifikáló oszlop tervezését úgy célszerű elvégezni, hogy egy kolonna elegendő legyen több víz feldolgozására, azaz az üzemnek ne kelljen minden egyes hulladékvízre külön berendezést építeni. Ezért ha a kolonna méreteit rögzítjük, melyhez a betáplálás helyét is hozzávesszük, akkor a refluxarány és a D/F arány helyes megválasztásával a kívánt tisztítást elérhetjük.

A rektifikálás energiaszükségletét jelentősen csökkenthetjük a hulladékvizek tisztításánál, ha a kolonnából távozó forró üstmaradékkal előmelegítjük a betáplálást. A rektifikálás további különlegessége, hogy mivel hulladékvízzel dolgozunk, ezért nem kell az oszlophoz

külön üstöt tervezni, direkt vízgőzbefűvatást lehet alkalmazni. Ebben az esetben a lekondenzálódó fűtőgőz hígító hatására tovább csökkenthető a fenéktermékben a KOI és az AOX.

Az egyes hulladékvizek rektifikálásánál képződhet kétfázisú fejtermék is, de a reflux visszavezetésénél nem célszerű ezzel külön foglalkozni, hiszen az elválasztás így is kellően jól működik, másrészt a rektifikáló kolonna üzemeltetése bonyolódna ezzel. Ugyanakkor üzemi tapasztalatok azt is mutatják, hogy sokszor a rektifikálható hulladékvizeket összekeverik, így célszerűbb a minél egyszerűbb üzemmenet felé törekedni.

A fenti megfontolásokat követve az előzetes kísérletek alapján egy 17 elméleti tányéros, rendezett töltetes, középbetáplálásos rektifikáló oszlopot terveztünk [28]. Ha hosszabb üzemeltetés során a tölteten kiválás jelentkezne, akkor annak eltávolítására célszerű a fejtermékként kapott oldószert az üstbe tölteni és annak rektifikálásával az oszlopot lemosni. Ennek kivitelezésére a rektifikáló oszlop üstjére a direkt gőzfűtés mellett a köpenyfűtés megépítését is javasoltuk.

## 5. 2. Membránművelet

A nem halogéntartalmú (2, 3 és 4) hulladékvizeknél a fenéktermék KOI-értékének további csökkentése céljából membránszűrési kísérleteket végeztünk a CM-CELFA Membrantechnik AG P-28-as típusú készülékkel. Ultra- és nanoszűréssel, illetve fordított ozmózissal próbálkoztunk.

A készülékbe helyezett membrán 75 mm átmérőjű körlap, amely porózus szinterelt korongra fekszik fel, az aktív felület  $28\text{ cm}^2$ . A készülékben a folyadék a membrán fölötti kanyargós csatornában halad, és így keresztirányú szűrés jön létre. A készülék tartálya  $500\text{ cm}^3$ -es. A membrán felülete és a tartály között állandó cirkulációt fogaskerék szivattyú végezte. Ultratermosztát biztosította az állandó hőmérsékletet, amely a tartály fűtőköpenyében keringtette a hűtővizet. Két hőmérőt alkalmaztunk: egyik a membrán előtti, másik a membrán utáni folyadék hőmérsékletét mérte. A membránkészülék tartálya légmentesen zárt, így benne állandó, a légkörinél nagyobb nyomás volt. A szűréshez szükséges nyomáskülönbséget nitrogéngázzal hoztuk létre. A mérések során 10-30 bar betáplálás oldali nyomást tartottuk.

A készülék tárolótartályába ismert mennyiségű oldatot öntöttünk. A membránon áthaladó folyadék mennyiségét mértük az idő függvényében. Minden új membrán esetén a hulladékvíz szűrése előtt és után desztillált vizes mérést végeztünk, hogy a fluxus értékekből következtetni tudjunk a membrán és a minta kölcsönhatására. A membrán eltömődött, ha a második desztillált vizes mérésnél kisebb fluxust mérünk, illetve átszakadt, ha nagyobbat. Megmértük a szűrletben a KOI-t, eredményeink a 3. táblázatban olvashatóak.

3. táblázat. A membránszűrés KOI-csökkentő hatása

KOI [ $\text{mgO}_2/\text{L}$ ]	Rektifikálás		Membránszűrés	
	F	W	W-NF	W-RO
2	298000	22000	16600	3800
3	238000	11000	9600	-
4	40000	3700	1030	-

Jelölések: „NF” – nanoszűrés; „RO” – fordított ozmózis.

Ultraszűrés hatására nem csökkent a KOI, ezeket a kísérleteket fel sem tüntettük a táblázatban. Nanoszűrést (NF) végezve a 4-es mintánál a határértéket el tudtuk érni. Jelentősebb csökkenést fordított ozmózist (RO) alkalmazva értünk el. Összegezve elmondható, hogy olyan esetekben éri meg membránszűréssel kezelni a fenékterméket, amikor a kémiai oxigénigény közel van a határértékhez, illetve nem tapasztalunk jelentős lerakódást és eltömődést.



Azonban mielőtt az adott technológia, jelen esetben a rektifikálás (és esetleg membránművelet) alkalmazásáról döntenénk, a beruházási és üzemeltetési költségeken túl, fontos kiszámolnunk a szennyvízdíjakat is.

## 6. Szennyvízdíj számítása

A nyers hulladékvizet, vagy a rektifikálás fenéktermékét engedhetik a közsatornába, így ezeknek az éves anyagáramaival számoltunk.

A szennyvíz elvezetéséért, vagyis a csatorna használatért fizetni kell. A szennyvízdíj, vagy csatornahasználati díj több részből tevődik össze: szennyvízelvezetési díj + vízterhelési díj + áfa. A 2010-re megállapított bruttó csatornahasználati díj: 340,25 Ft/m<sup>3</sup> volt. [29] A szennyvízelvezetési díj a fogyasztó által a közsatornába bebocsátott szennyvíz elvezetéséért és kezeléséért fizetendő szolgáltatási díj. A vízterhelési díj pedig egy ún. 'ökoadó' (környezetvédelmi adó). Az éves csatornahasználati díj [CSHD] az egyes hulladékvizeknél:

4. táblázat. Csatornahasználati díjak

CSHD [Ft/év]	F	W
1	267000	248000
2	227000	179000
3	32000	24000
4	9000	7000
5	505000	451000

Először meg kell keresni a közsatornába bocsátható szennyvizeknél a jelen esetben szóba jövő összes jellemző küszöbértékét a 28/2004. (XII. 25.) KvVM rendelet 4. számú mellékletét felhasználva. A rendeletekből kigyűjtött határértékeket és fajlagos bírságtételeket tartalmazza az 5. táblázat [30].

5. táblázat. Határértékek és fajlagos bírságtételek (k) [30, 31]

Paraméter	Határérték (28/2004.)	k [Ft/kg] (220/2004.)
KOI [mg/l]	1000	140
AOX [mg/l]	8	140000
pH	6,5 alatt; 10 felett	700
Összes só [mg/l]	2500	140

Az 1. táblázatot tanulmányozva négy nem megfelelő paramétert találtunk a nyers hulladékvizekben: a KOI-t, az AOX-et, a pH-t és az oldott sótartalmat. A fenéktermékben - az AOX-el ellentétben - nincs egyik esetben sem a határérték alatt a KOI. A sótartalmat és pH-t nem vettük bele a bírságszámításokba, csak a KOI és az AOX túllépés bírságát számoltuk, mivel a gyárban szűrik és semlegesítik ezeket a hulladékvizeket. A 6. táblázat tartalmazza a fizetendő bírságokat.

6. táblázat. Bírságok

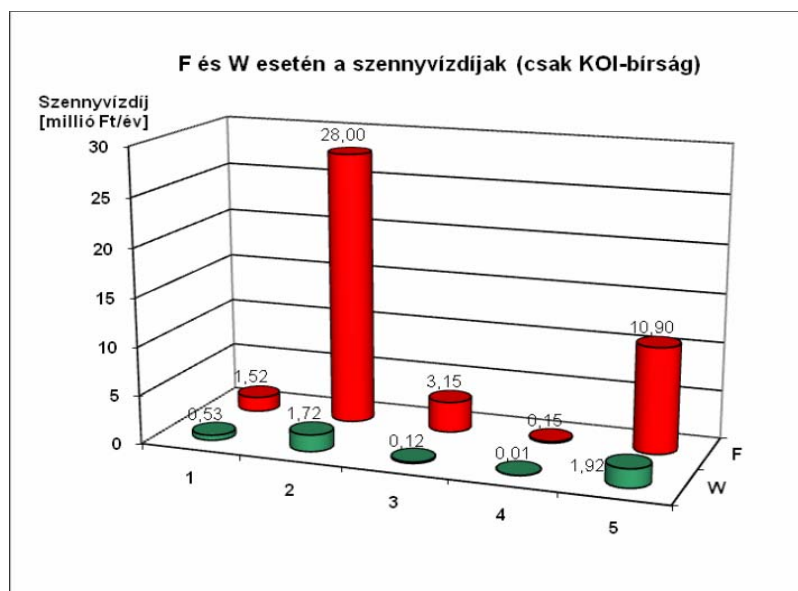
Bírság [millió Ft/év]	F	W
1	107615	0,29
2	27,78	1,54
3	3,12	0,10
4	0,14	0,01
5	61114	1,47

Az 6. táblázatból látható, hogy mennyire tetemes a nyers hulladékvizek után fizetendő KOI-bírság. A halogén tartalmú mintáknál összegeztük az AOX-et (az 1-esnél 107613 millió Ft és az 5-ösnél: 61104 millió Ft) és a KOI-t (az 1-esnél: 1,25 millió Ft és az 5-ösnél: 10,39 millió Ft). A hatalmas AOX-bírságot látva megkerülhetetlen az égetés, vagy valamilyen alternatív fiziko-kémiai tisztítási technológia alkalmazása, ugyanis anyagi csőd lenne a csatornába engedni a nyers hulladékvizet.

Összeadva a csatornahasználati díjakat (*Hiba! A hivatkozási forrás nem található.*) és a bírságokat (6. ) megkapjuk a tényleges szennyvízdíjakat:

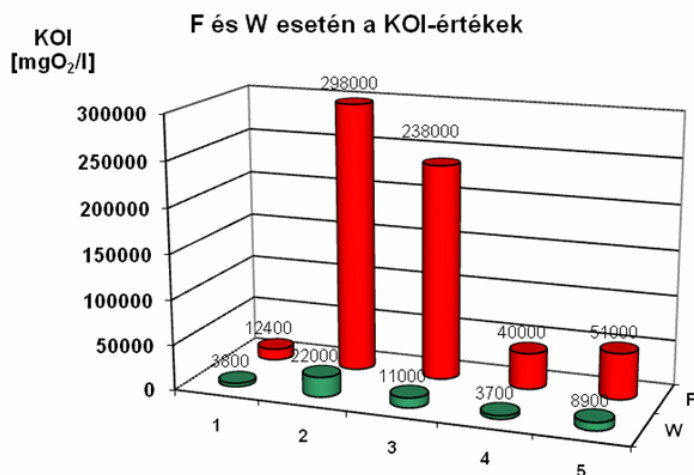
7. táblázat. Szennyvízdíjak

Szennyvízdíj [millió Ft/év]	F	W
1	107615	0,53
2	28,00	1,72
3	3,15	0,12
4	0,15	0,01
5	61114	1,92



4. ábra. Szennyvízdíjak (csak KOI-bírság)

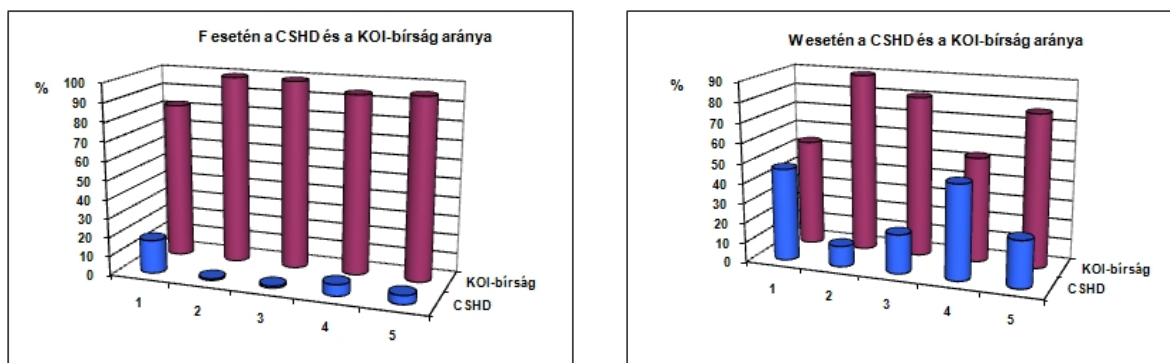
A



3. ábra. A rektifikálás KOI-csökkentő hatása tanulságai megjelennek értelemszerűen a

szennyvízdíjakban is. A **Hiba! A hivatkozási forrás nem található.** és a tanúsítja a technológia költség szempontú hatékonyságát. Lényeges megemlíteni azt, hogy ha rektifikálunk, akkor akár 90%-al is csökkenthető a szennyvízdíj.

Az **Hiba! A hivatkozási forrás nem található.** látható, hogy mennyire nagy tételt tesz ki a KOI-bírság a szennyvízdíjban.



5. ábra. A csatornahasználati díjak és a KOI-bírságok összevetése

Gazdasági szempontból is érdemesnek találtuk tehát az elegyeket rektifikálással feldolgozni, mert jelentősen csökkenthetjük a bírságokat és a tervezett oszlop esetében a beruházás megtérülési ideje a számításaink szerint legfeljebb 2 év [32, 33].

## 7. Összefoglalás

A manapság egyre nagyobb hangsúlyt képviselő fenntartható fejlődés érdekében a megfelelő hulladékgazdálkodás megvalósulása mindannyiunk érdeke. A környezetvédelem egyik fontos feladata az iparban keletkező folyékony veszélyes hulladékok megfelelő kezelése, hasznosítása, ártalmatlanítása. A legnagyobb hangsúlyt a keletkezett veszélyes anyagok regenerálási lehetőségeire kell fektetnünk, mivel célunk az, hogy mind az anyag-, mind az energiafelhasználást minimalizáljuk. A megfelelő hulladékkezelési megoldások megállapításánál fontos a módszerek életciklus-elemzése is azért, hogy megtaláljuk a legmegfelelőbbet.

Jelen munkában igazoltan hatékony megoldási módszerekkel, a rektifikálással és a membránművelettel foglalkoztunk. Öt ipari hulladékdísz-elegy példáján keresztül igazoltuk a rektifikálás ún. illékony kémiai oxigénigény (VOC-KOI) és AOX csökkentési képességét. Kiszámoltuk, hogy a gyógyszergyártó cégnek mindenképpen jobban megéri felállítani a kolonnát és tisztítani a hulladékvizet, mintha beleengedné a közcsatornába és kifizetné a bírságot; vagy a teljes mennyiséget elvinné égetni.

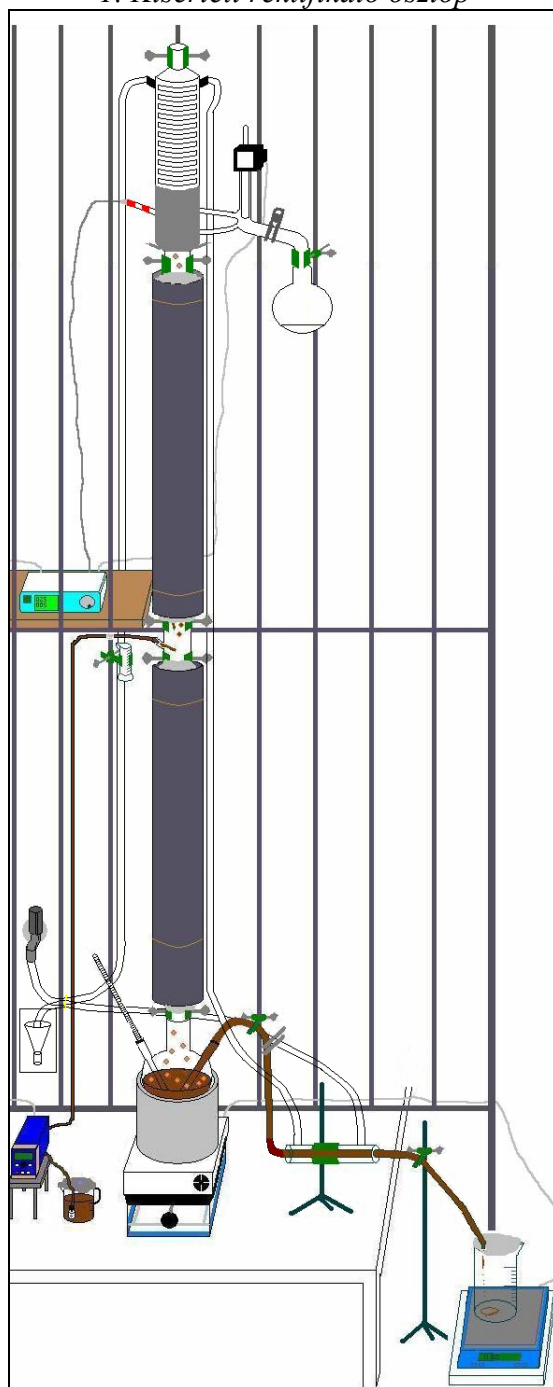
Olyan esetekben érdemes megfontolni a membránszeparáció alkalmazását a fenéktermék kezelésére, ahol nincs a membránra nézve káros oldószer a hulladékvízben, a kémiai oxigénigény közel van a határértékhez és a kísérletek során nem tapasztalunk lerakódásokat, melyek a membrán megfelelő viselkedését meggátolják.

**Köszönjük a 76139-es számú OTKA Pályázat támogatását.**

**A munkában részt vettek: Dr. Mizsey Péter, Dr. Manczinger József, Tóth András József, Gergely Felicián, Valentínyi Nóra.**

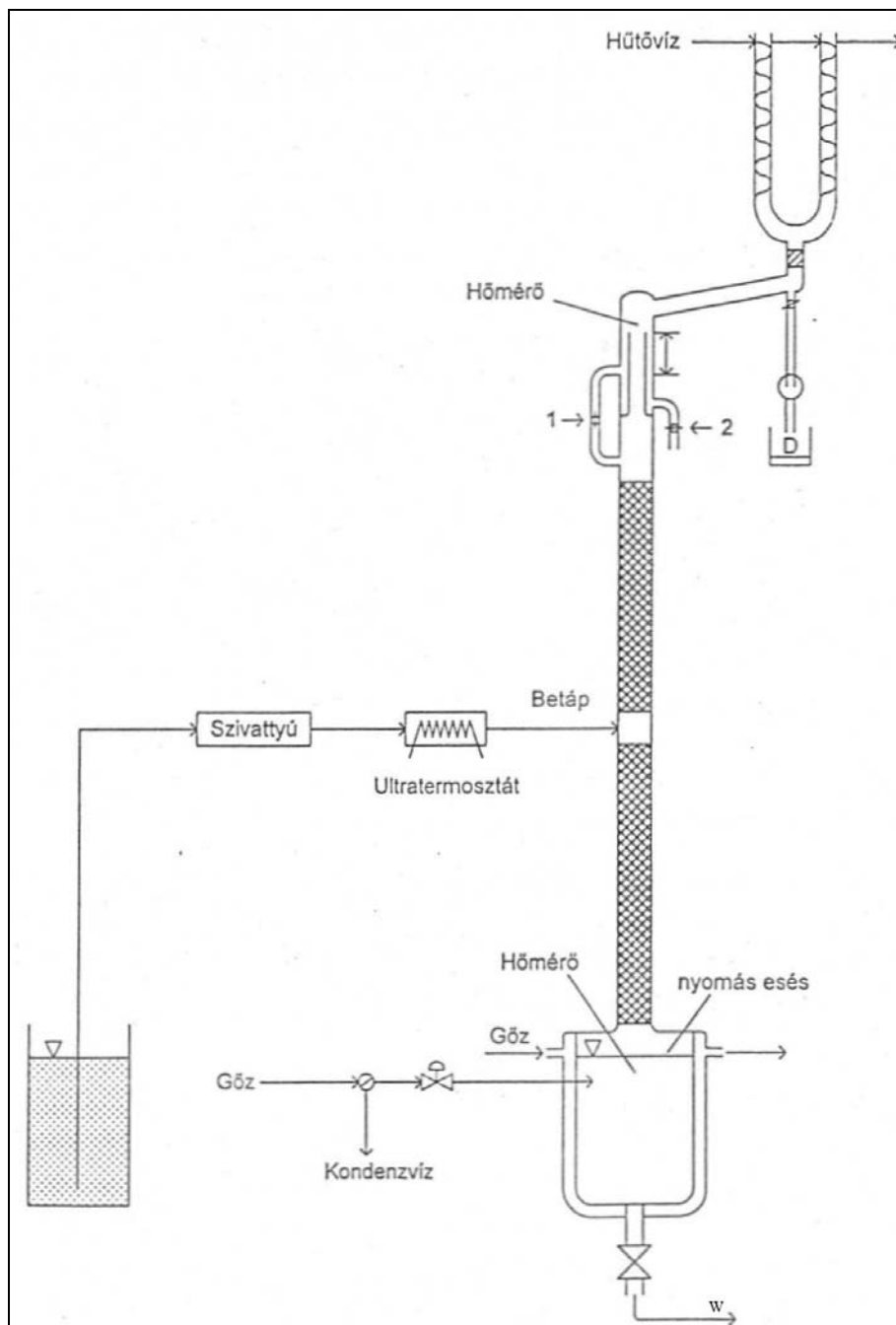
## 8. Készülékábrák

1. Kísérleti rektifikáló oszlop



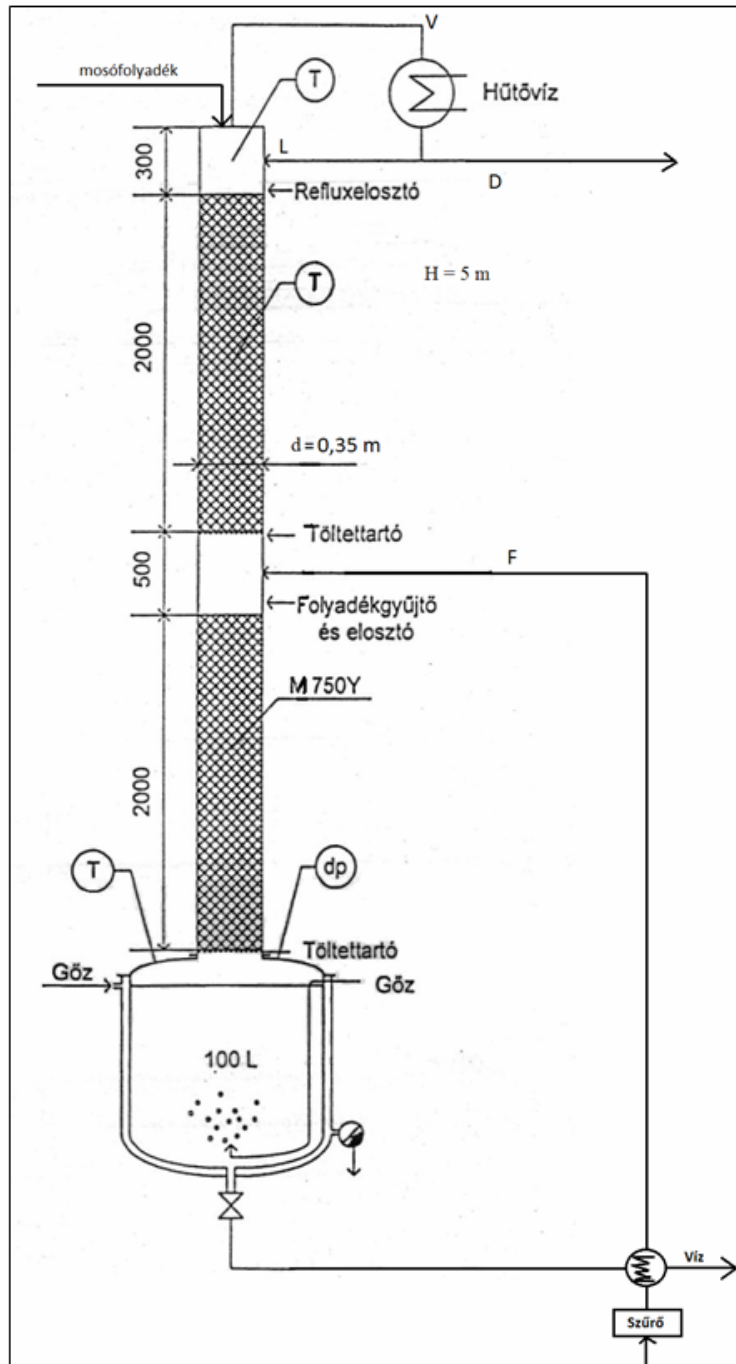
6. ábra. A kísérleti rektifikáló oszlop sematikus felépítése [34]

## 2. Félüzemi rektifikáló oszlop



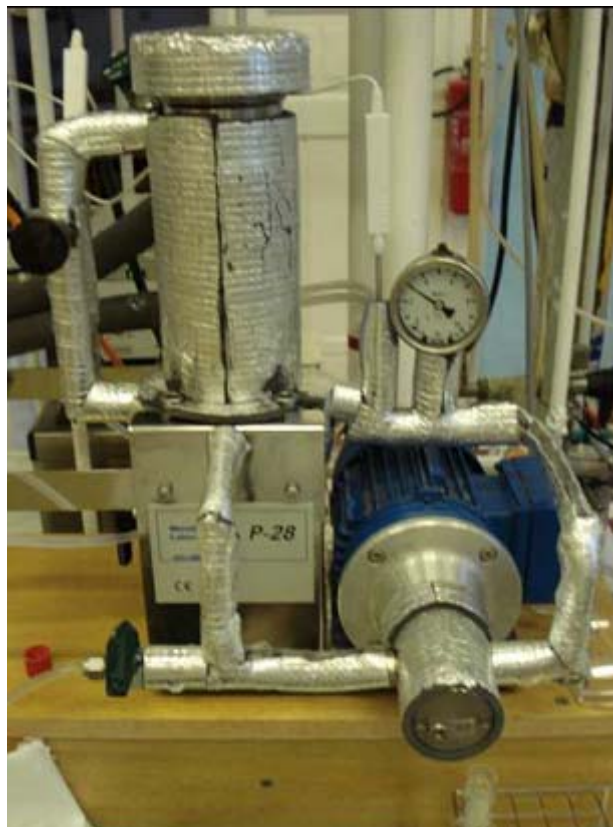
7 ábra. A félüzemi rektifikáló oszlop sematikus felépítése [34]

### 3. A tervezett rektifikáló oszlop

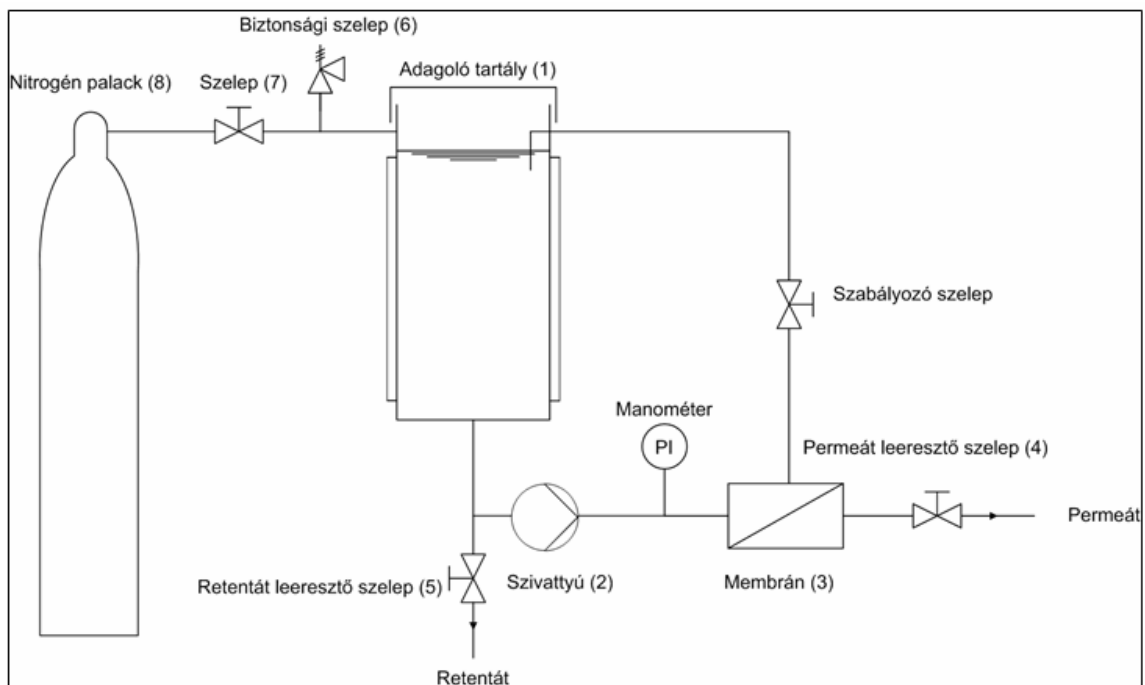


8. ábra. A tervezett rektifikáló oszlop sematikus felépítése  
 Forrás: saját szerkesztés

#### 4. CM-CELF Membrantechnik AG P-28-as típusú készülék



9. ábra. CM-CELF Membrantechnik AG P-28-as típusú készülék fotója [35]



10. ábra. A CM-CELF Membrantechnik AG P-28-as típusú készülék sematikus felépítése [36]

## IRODALOM

- [1] Mizsey P, *Waste reduction in the chemical industry - a two level problem*, Journal of Hazardous Materials 37 (1994), 1-13.
- [2] Getzner M, *The quantitative and qualitative impacts of clean technologies on employment*, Journal of Cleaner Production 10 (2002), 305-319.
- [3] Belis-Bergouignan MC, Oltra V, Jean MS, *Trajectories towards clean technology: example of volatile organic compound emission reductions*, Ecological Economics 48 (2004), 201-220.
- [4] Lucia E, Finger J, *Co-solvent selection and recovery*, Advances in Environmental Research 8 (2003), 197-211.
- [5] Dursun D, Sengul F, *Waste minimization study in a solvent-based paint manufacturing plant*, Resources, Conservation and Recycling 47 (2006), 316-331.
- [6] Pinto RTP, Lintomen L, Luz JrFL, Wolf-Maciel MR, *Strategies for recovering phenol from wastewater: thermodynamic evaluation and environmental concerns*, Fluid Phase Equilibria 228-229 (2005), 447-457.
- [7] Masango P, *Cleaner production of essential oils by steam distillation*, Journal of Cleaner Production 13 (2005), 833-839.
- [8] 3/2002. (II. 22.) KöM rendelet a hulladékok égetésének műszaki követelményeiről, működési feltételeiről és a hulladékégetés technológiai kibocsátási határértékeiről - [http://www.complex.hu/jr/gen/hjegy\\_doc.cgi?docid=A0200003.KOM](http://www.complex.hu/jr/gen/hjegy_doc.cgi?docid=A0200003.KOM) (2011.04.04)
- [9] 98/2001. (VI. 15.) Korm. rendelet a veszélyes hulladékkal kapcsolatos tevékenységek végzésének feltételeiről - [http://www.complex.hu/jr/gen/hjegy\\_doc.cgi?docid=A0100098.KOR](http://www.complex.hu/jr/gen/hjegy_doc.cgi?docid=A0100098.KOR) (2011.04.04)
- [10] Benkő T, Szanyi Á, Mizsey P, Fonyó Zs, *Environmental and economic comparison of wastesolvent treatment options*, Cent. Eur. J. Chem., 4 (1) (2006), 92-110.
- [11] IPPC Reference Document on Best Available Techniques in Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector (2003) - [ftp://ftp.jrc.es/pub/eippcb/doc/cww\\_bref\\_0203.pdf](ftp://ftp.jrc.es/pub/eippcb/doc/cww_bref_0203.pdf) (2011.04.04)
- [12] Lapara TM, Nakatsu CH, Pantea LM, Alleman JE, *Aerobic biological treatment of a pharmaceutical process wastewater: effect of temperature on COD removal and bacterial community development*, Waert. Res. 35 (2001), 4417-4425.
- [13] Koczka K, Mizsey P, *New area for distillation: wastewater treatment*, Periodica Polytechnica 54/1 (2010), 41-45.
- [14] Koczka K, *Environmental Conscious Design and Industrial Application of Separation Processes*, PhD értekezés (2009)
- [15] Levec J, Pintar A, *Catalytic wet-air oxidation processes: A review*, Catalysis Today 124 (2007), 172-184.
- [16] <http://distillation.atw.hu> (2010.12.06)
- [17] Szanyi Á, *Separation of non-ideal quaternary mixtures with novel hybrid processes based on extractive heterogeneous-azeotropic distillation*, PhD értekezés (2005)
- [18] Gmehling J, Menke J, Fischer K, Krafczyk J, *Azeotropic Data*, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, Part II. (1994), 1624-1651.
- [19] Gryta M, Tomaszewska M, Karakulski K, *Wastewater treatment by membrane distillation*, Desalination, 198 (2006), 67-73.
- [20] Baker RW, *Membrane Technology and Applications*, John Wiley, Chichester (2006)
- [21] Rautenbach R, Albrecht R, *Membrane Processes*, Chichester (1989)
- [22] Garcia V, *Towards chemical waste minimisation, recovery of organic solvents by pervaporation*, PERMEA, Siófok, (2007)



- [23] Cséfalvay E, Koczka K, Mizsey P, *Treatment of Pharmaceutical Waste Water by Hybrid Separation Processes*, European Congress of Chemical Engineering, Copenhagen 912 (2007)
- [24] Cséfalvay E, Imre P, Mizsey P, *Applicability of Nanofiltration and Reverse Osmosis for the Treatment of Wastewater of Different Origin*, Cent. Eur. J. Chem. 6 (2) (2008), 277–283.
- [25] IPPC Reference Document on Best Available Techniques for Waste Incineration (2006) - [ftp://ftp.jrc.es/pub/eippcb/doc/wi\\_bref\\_0806.pdf](ftp://ftp.jrc.es/pub/eippcb/doc/wi_bref_0806.pdf) (2011.04.04)
- [26] [www.sarpi.hu](http://www.sarpi.hu) (2011.03.30)
- [27] Mizsey P, Koczka K, Tungler A, *Technológiai hulladékvizek kezelése fiziko-kémiai módszerekkel*, Magyar Kémiai Folyóirat, 114/3 (2008), 107-113.
- [28] Sattler K, *Thermische Trennverfahren*, Vogel-Verlag, Würzburg, BRD, 1 (1977), 152-160.
- [29] <http://www.fcsm.hu/content/index.php/31> (2010.12.09)
- [30] 28/2004. (XII. 25.) KvVM rendelet a vízszennyező anyagok kibocsátásaira vonatkozó határértékekről és alkalmazásuk egyes szabályairól - [http://www.complex.hu/jr/gen/hjegy\\_doc.cgi?docid=A0400028.KVV](http://www.complex.hu/jr/gen/hjegy_doc.cgi?docid=A0400028.KVV) (2011.04.04)
- [31] 220/2004. (VII. 21.) Korm. rendelet a felszíni vizek minősége védelmének szabályairól - [http://www.complex.hu/jr/gen/hjegy\\_doc.cgi?docid=A0400220.KOR](http://www.complex.hu/jr/gen/hjegy_doc.cgi?docid=A0400220.KOR) (2011.04.04)
- [32] Douglas JM, *Conceptual design of chemical processes*, McGraw-Hill (1989)
- [33] <http://www.che-digital.com/che/201001?pg=90#pg90> (2010.12.05)
- [34] Tóth AJ, *Gyógyszergyári hulladékvizek fiziko-kémiai kezelése*, MSc Diplomamunka (2011)
- [35] Cséfalvay E, *Membrane operations in the green technology: Solvent recovery and process water treatment*, PhD értekezés (2009)
- [36] Nagy R, *Cukorcirok présle cukortartalmának betöményítése membránszeparációval*, TDK dolgozat (2010)